

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 116 711 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
18.07.2001 Patentblatt 2001/29

(51) Int Cl.7: C07C 211/51, A61K 7/13,  
C07D 215/38, C07D 307/52,  
C07D 295/12, C07D 241/04,  
C07D 307/12, C07C 233/36,  
C07C 239/20, C07C 215/14,  
C07C 217/08, C07C 215/76

(21) Anmeldenummer: 00115071.3

(22) Anmeldetag: 27.07.2000.

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.12.1999 DE 19961272

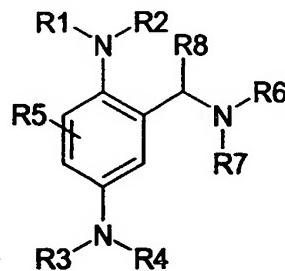
(71) Anmelder: Wella Aktiengesellschaft  
64274 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:

- Chassot, Laurent, Dr.  
1724 Praroman (CH)
- Baun, Hans-Jürgen, Dr.  
3182 Überstorf (CH)

(54) 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel I

(57) 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,



(I)

sowie diese Verbindungen enthaltende Mittel zur oxidativen Färbung von Fasern.

EP 1 116 711 A2

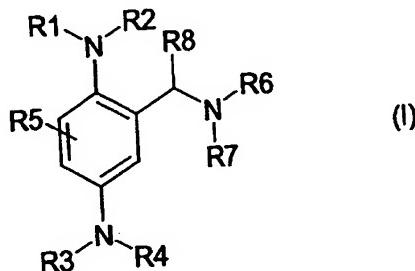
## Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft Mittel zum Färben von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat enthalten, sowie neue 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate.
- [0002] Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol und 1,4-Diaminobenzol eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol und Derivate des m-Phenyldiamins zu nennen sind.
- [0003] An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, werden neben der Färbung in der gewünschten Intensität zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen eine gute Lichtechnik, Dauerleuchtheit, Säureechtheit und Reibechtheit aufweisen. Auf jeden Fall aber müssen solche Färbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, daß durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.
- [0004] Mit den derzeit eingesetzten Färbemitteln, wie sie beispielsweise in der Monografie von K.H. Schrader "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Aufl. (1989), Seiten 784-799 beschrieben werden, ist es jedoch nicht möglich, die vorgenannten Anforderungen in allen Punkten zu erfüllen. Es besteht daher weiterhin ein Bedürfnis nach neuen Entwicklersubstanzen, welche die vorgenannten Anforderung in besonderem Maße erfüllen.
- [0005] Hierzu wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bestimmte 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate gemäß der allgemeinen Formel (I) die an Entwicklersubstanzen gestellten Anforderungen in besonders hohem Maße erfüllen. So werden unter Verwendung dieser Entwicklersubstanzen mit den meisten bekannten Kupplersubstanzen farbstarke Farbnuancen erhalten, die außerordentlich lichtechnisch und waschecht sind.
- [0006] Gegenstand der vorliegende Erfindung sind daher 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate der allgemeinen Formel (I)

30

35

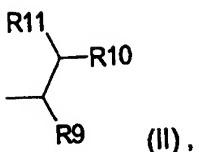
40



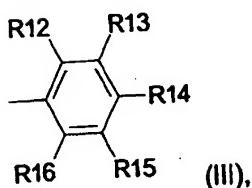
worin

- 45 R1, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-alkylgruppe darstellen oder R1 und R2 beziehungsweise R3 und R4 einen viergliedrigen bis achtgliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste R1 bis R4 Wasserstoff darstellen;
- 50 R5 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe ist;
- R6 und R7 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer ungesättigten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dimethylaminoalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Acetylaminoalkylgruppe einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Methoxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Ethoxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Cyanalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminocarbonylalkylgruppe, einer Pyridylmethylgruppe, einer Furfurylgruppe, einer hydrierten Furfurylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe, einem Rest der Formel (II)

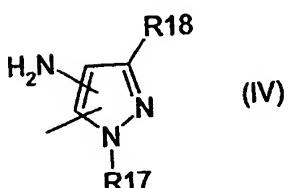
EP 1 116 711 A2



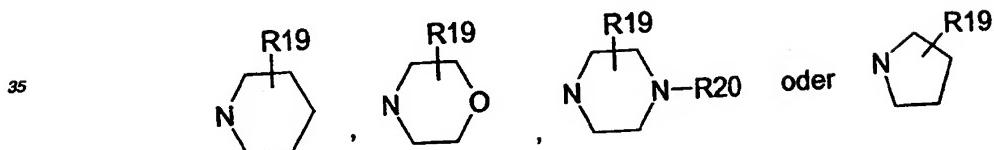
einem Rest der Formel (III)



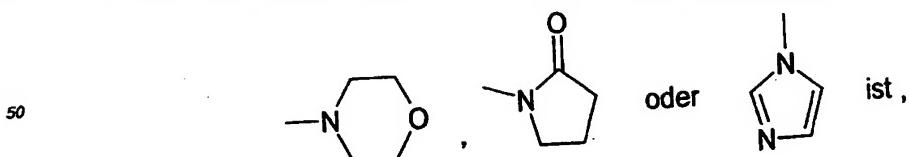
22 einem Rest der Formel (IV)



30 sind oder R6 und R7 einen Ring der Formel



40 bilden, wobei mindestens einer der Reste R6, R7 kein Wasserstoff ist;  
R8 gleich Wasserstoff, oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylgruppe Gruppe ist;  
R9 gleich Wasserstoff, einer Carboxygruppe, oder einer Aminocarbonylgruppe ist;  
R10, R11 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe, einer  
Methylthiomethylgruppe, einem mit einer Phenylgruppe oder Hydroxygruppe substituierten Phenylrest oder einem  
Best der Formel



**R12,R13,R14,R15,R16** unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgrupp, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkythioeth rgrupp, eine Mercaptogrupp, ein Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Hydroxalkylaminogrpp, ein Dialkylaminogruppe, eine Di(hydroxalkyl)aminogrpp, ein (Dihydroxalkyl)ami-

nogrupp , ine (Hydroxalkyl)alkylaminogruppe, ine Trifluormethan-gruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)  
 $\text{CH}_3$ -Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Grupp , ine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxalkylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> Dihy-  
droxyalkylgruppe bedeuten, oder zwei nebeneinanderliegend Reste R12 bis R16 eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden;  
- C<sub>2</sub>-Alkylgrupp oder iner C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> -Hydroxalkylgrupp ist;

R17 gleich einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgrupp oder der in C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe ist;

R18 gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, oder einem Hydroxylgruppen-Substituenten, der Wasserstoff- oder Hydroxy-, Carboxy-, Aminocarbonyl-, oder Hydroxymethylgruppe enthält.

R19 gleich einer oder mehreren Wasserstoff-, oder Hydroxy-, Gruppen ist:

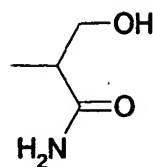
R20 gleich Wasserstoff, oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylgruppe Gruppe ist, oder deren Ph-

Welche Verbindungen sind in der Lösung als Ionenpaare vorliegen? Welche Ionen sind dabei die Anionen und welche die Kationen?

10 900-71 Als Verbindungen der Formel (I) können beispielweise die folgenden Verbindungen dienen: 1,2-Ethoxydimethyl-1,4-diamino-benzol; 2-(Isopropyl-

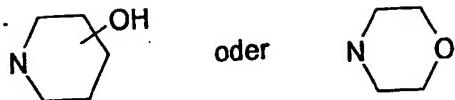
5       amino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Trifluoromethyl-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Brom-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Cyano-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Fluoro-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Methoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Nitro-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Brom-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Cyano-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Fluor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Methoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Nitro-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Bromophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Cyano-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Fluorophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Methoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Nitro-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-(1,3-Dihydroxypropyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Dihydroxyethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydroxyethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Pyrrolidin-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-(1,3-Dihydroxypropyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Dihydroxyethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxyethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-(1,3-Dihydroxypropyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Dihydroxyethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Hydroxyethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Pyrrolidin-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-2-chlorophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-2-hydroxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-2-methoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-3-(2-hydroxyethoxy)phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-3-chlorophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-3-hydroxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-3-methoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3,4-Diamino-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2,4-Diamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>4</sup>-Dihydroxypropyl-2-((4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>4</sup>-Dihydroxypropyl-2-((4-dihydroxyethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>4</sup>-Dihydroxyethyl-2-((4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>4</sup>-Hydroxyethyl-2-((4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>4</sup>-Hydroxyethyl-2-((4-dihydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>4</sup>-Hydroxyethyl-2-(4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-Bis(hydroxyethyl)-2-phenylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-Bis(hydroxyethyl)-2-(4-hydroxyethylamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-Bis(hydroxyethyl)-2-(4-hydroxyethylamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>1</sup>-Dihydroxypropyl-2-((4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>1</sup>-Hydroxyethyl-2-((4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>1</sup>-Hydroxyethyl-2-((4-dihydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>1</sup>-Hydroxyethyl-2-((4-dihydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Bis(hydroxyethyl)-2-(4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Bis(hydroxyethyl)-2-phenylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Bis(hydroxyethyl)-2-(4-di(hydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-Bis(hydroxyethyl)-2-(4-hydroxyethylamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-[5-Amino-4-(2,5-diamino-phenylamino)-pyrazol-1-yl]-ethanol; N<sup>2</sup>-[5-Amino-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl]-1,2,4-triamino-benzol; N<sup>2</sup>-(5-Amino-1-isopropyl-1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triamino-benzol und N<sup>2</sup>-(5-Amino-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triamino-benzol. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen (i) eine oder mehrere der Restgruppen R5 und R8 gleich Wasserstoff sind und/oder (ii) R1, R2, R3 und R4 gleichzeitig Wasserstoff bedeuten und/oder (iii) R6 gleich einer Methylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe und R7 gleich einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe ist und/oder (iv) R6 gleich Wasserstoff und R7 gleich einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einem substituierten Pyridylrest, einem substituierten Phenylrest, einem substituierten Pyrazoylrest oder einem Rest der folgenden Formel

50



55

ist, und/oder (v) R6 und R7 einen aliphatischen Ring der Formel



5

**[0008]** Insbesondere sind die folgenden Verbindungen zu nennen: 2-(2,3-Dihydroxypropyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-[[(2-aminoethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-hydroxyethylamino)methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2,5-Diamino-benzyl)-methyl-amino]ethanol; 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-propan-1-ol; 2-[(2,5-Diaminobenzyl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]ethanol; [1-(2,5-Diamino-benzyl)pyrrolidin-2-yl]-methanol; 1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-2-carbonsäureamid; 2-[(4-Methyl-pyridin-2-ylamino)-methyl]-1,4-diaminobenzol; 2-((2-Amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Chlor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Dimethylamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Fluorophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydroxyethylamino)phenyl-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-N,N-Bis(hydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Pyrrolidinphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Amino-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Chlor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Dimethylamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diaminobenzol; 2-((3-Fluor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxyethylamino-phenylamino)-methyl)-1,4-diaminobenzol; 2-((3-Pyrrolidin-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-N,N-Bis(hydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Chlorophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Dimethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Fluor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Hydroxyethylamino-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-N,N-Bis(hydroxyethyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Pyrrolidin-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydroxy)-ethoxy-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Amino-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Chlor-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydroxy-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Methyl-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydroxyethylamino-4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-2-Hydroxy)-ethoxy-4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Amino-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Chlor-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxy-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Methyl-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxyethylamino-4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydroxy-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-(2-Hydroxy)-ethoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxy-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-2-Hydroxy)-ethoxy-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-(Phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Hydroxy-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydroxy-1H-pyrazol-4-yl)-methyl)-ethanol; N<sup>2</sup>-(5-Amino-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triaminobenzol; N<sup>2</sup>-(5-Amino-1-isopropyl-1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triaminobenzol und N<sup>2</sup>-(5-Amino-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triaminobenzol.

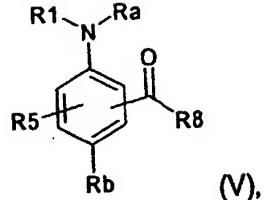
[0009] Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch vertraglichen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure,

40 lichenen Säuze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden.

[0010] Die Herstellung der erfahrungsgemäßen Diaminobenzol-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von bekannten Syntheseverfahren erfolgen. Die Synthese der erfahrungsgemäßen Verbindungen kann beispielsweise wie folgt ausgeführt werden:

folgt durchgefuert werden.  
Es ist das n) durch eine reduktive Aminierung eines substituierten Benzols der Formel (V)

45 Entweder a) durch eine reduktive Aufführung



50

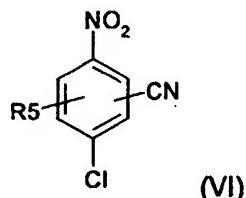
55

worin Ra für in Schutzgruppe, wi sie zum Beispiel in dem Kapitel "Protectiv Gr ups" in Organic Synthesis, Kapit 1 7 Wiley Interscience, 1991 beschrieben wird, steht; Rb die Bed utung NR1Ra der NR1R2 hat, mit einem Amin der

Formel HNR6R7, wobei R1, R2, R5, R6, R7 und R8 die in Formel (I) genannte Bedeutung haben, und anschließende Abspaltung der Schutzgruppe;  
oder b) durch Substitution eines substituierten Benzols der Formel (VI)

5

10



- 15 mit einem Amin der Formel HNR1 R2, Reduktion der Nitrilgruppe, anschliessende Alkylierung der Aminogruppe mit einer Verbindung der Formel XR6 und/oder XR7, und abschliessende Reduktion der Nitrogruppe, wobei R1, R2, R5, R6 und R7 die in Formel (I) angegebene Bedeutung haben und X gleich einem Halogenatom ist.  
**[0011]** Die erfindungsgemäßen 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate der Formel (I) sind in Wasser gut löslich und ermöglichen Färbungen mit hoher Farbintensität und ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibechtheit anbetrifft. Die 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate der Formel (I) weisen weiterhin eine ausgezeichnete Lagerstabilität, insbesondere als Bestandteil der nachfolgend beschriebenen Färbemittel, auf.
- 20 **[0012]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern, wie zum Beispiel Haaren, Pelzen, Federn oder Wolle, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz mindestens ein 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat der Formel (I) enthalten.
- 25 **[0013]** Das 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat der Formel (I) ist in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in inner Menge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 8,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent bevorzugt ist.
- 30 **[0014]** Als Kupplersubstanzen kommen vorzugsweise 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diaminobenzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxyessigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylenedioxyphenol, 3,4-Methylenedioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diaminobenzoësäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindin in Betracht.
- 45 **[0015]** Obwohl die vorteilhaften Eigenschaften der hier beschriebenen 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate der Formel (I) es nahelegen, diese als alleinige Entwicklersubstanz zu verwenden, ist es selbstverständlich auch möglich, die 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivate der Formel (I) gemeinsam mit bekannten Entwicklersubstanzen, wie zum Beispiel 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenoxyethylalkohol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten, beispielsweise 4-Amino-3-methylphenol, 4,5-Diaminopyrazol-Derivaten wie zum Beispiel 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol oder Tetraaminopyrimidinen, einzusetzen.

[0016] Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbmittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt.

5 [0017] Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6,0 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig,

10 wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuss oder Unterschuss vorhanden sind.

[0018] Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe, zum Beispiel Triphenylmethanfarbstoffe wie 4-[(4'-aminophenyl)-(4'-imino-2",5"-cyclohexadien-1"-yilden)-methyl]-2-methylamino-benzol-monohydrochlorid (C.I. 42 510) und 4-[(4'-amino-3"-methyl-phenyl)-(4"-imino-3"-methyl-2",5"-cyclohexadien-1"-yilden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol monohydrochlorid (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 4-(2"-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 4-Chlor-N-(2"-hydroxyethyl)-2"-nitroanilin, 5-Chlor-2"-hydroxy-4"-nitroanilin, 2-Amino-4-chlor-6-nitrophenol und 1-[(2"-Ureidoethyl)amino-4"-nitrobenzol, Azofarbstoffe wie 6-[(4'-Aminophenyl)azo]-5-hydroxy-naphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805) und Dispersionsfarbstoffe wie beispielsweise 1,4-Diaminoanthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon, enthalten. Die Färbemittel können diese Farbkomponenten in einer Menge von etwa 0,1 bis 4,0 Gewichtsprozent enthalten.

[0019] Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-

25 Gruppen besitzen in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkalipherolate, eingesetzt werden.

[0020] Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein. Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wäßrigalkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

[0021] Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propanoglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethyierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkytrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethyierte Fettalkohole, oxethyierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethyierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

[0022] Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,8 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

50 [0023] Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbbehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

[0024] Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an. Hamstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3-bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugsweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel I, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung

- des Haares b absichtigt ist, verw ndet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet s. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mitinem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säur , wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar ge-  
 5 trocknet.
- [0025] Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel mit einem Gehalt an 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivaten der Formel (I) als Entwicklersubstanz ermöglichen Haarfärbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpure, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Haarfärbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, daß diese Mittel eine Anfärbung von ergraute, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen.
- 10 [0026] Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

#### Beispiele

- 20 [0027] Beispiele 1: Synthese von 2,5-Diamino-1-aminomethyl-benzol-Derivaten der Formel (I) (Allgemeine Synthes- sevorschrift)

##### A.Synthese von 2,5-Bis-tert.-butyloxycarbonylamino-brombenzol

- 25 [0028] 15,65g (0,07 mol) Brom-p-phenyldiamin-Hydrochlorid und 32,7 g (0,15 mol) Di-tert.-butyl-dicarbonat werden in einer Mischung von 250 ml 2N Natriumhydroxide und 250 ml Trifluorotoluol gelöst und auf 45 °C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird 3 Tage gerührt. Schrittweise werden noch insgesamt 30 g (0,14 mol) Di-tert.-butyl-dicarbonat zugegeben. Anschließend wird die organische Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit 100ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden eingedampft und der Rückstand in 200 ml Hexan aufgenommen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 50 ml Hexan nachgewaschen. Es werden 18,6 g (82 % der Theorie) 2,5-Bis-tert.-butyloxycarbonylaminobrombenzol mit einem Schmelzpunkt von 30 130 °C erhalten.

##### B.Synthese von N-(4-tert.Butyloxycarbonylamino-2-formyl-phenyl)carbaminsäure-tert.butylester

- 35 [0029] 3,3 g (0,01 mol) 2,5-Bis-tert.-butyloxycarbonylamino-brombenzol aus Stufe A werden unter Argon in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Schrittweise werden 17 ml einer 1,6 molaren etherischen Methylolithiumlösung (0,03 mol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf -20 °C gekühlt, 7 ml einer 1,5 molaren tert.-Butyllithiumlösung (0,01 mol) werden noch schrittweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung noch 30 Minuten bei der angegebenen Temperatur gerührt. Anschließend werden 1,2 g Dimethylformamid (0,02 mol) zugegeben und die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei -20 °C gerührt. Nach langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit Wasser hydrolysiert und dann auf Ether gegossen, die wässrige Phase mit Ether extrahiert und sodann die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt.

##### C.Synthese von 2,5-Diamino-1-aminomethylbenzolen

- 45 [0030] 0,033 g (0,0001 mol) N-(4-tert.Butyloxycarbonylamino-2-formyl-phenyl)carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe B und 0,00015 mol des entsprechenden Amins werden in 1,2-Dichlorehthan gelöst. Anschließend werden 0,1 ml einer Essigsäurelösung (1 M in 1,2-Dichlorehthan) und 0,06 g NaBH(OAc)<sub>3</sub> (0,0003 mol) zugegeben und die Reaktionsmischung wird 5 bis 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.
- 50 [0031] Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt.
- 55 Anschließend wird zur Herstellung des Hydrochlorides 1,5 ml ein 2,9 molaren ethanolisch Salzsäurelösung zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und s dann getrocknet.

[0032]

5      a1.2-Ethylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Ethylamin  
Ausbeute: 0,025 g ( 91 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$ 166 (100)

10     b1.2-(Isopropylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: Isopropylamin  
Ausbeute: 0,017 g ( 59 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$ 180 (100)

15     c1.2-Propylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

20     Verwendetes Amin: Propylamin  
Ausbeute: 0,025 g ( 87 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$ 180 (100)

25     d1. 2-Pyrrolidin-1-ylmethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

30     Verwendetes Amin: Pyrrolidin  
Ausbeute: 0,025 g ( 83 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$ 192 (100)

35     e1.2-[(2-Methoxy-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

30     Verwendetes Amin: 2-Methoxy-ethylamin  
Ausbeute: 0,025 g ( 82 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  196 (100)

35     f1. 2-Morpholin-4-ylmethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

40     Verwendetes Amin: Morphin  
Ausbeute: 0,025 g ( 79 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  208 (100)

45     g1. 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-butan-1-ol-Hydrochlorid    Verwendetes Amin: 2-Amino-1-butanol

Ausbeute: 0,025 g ( 78 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  210 (100)

45     h1. 2-[(Furan-2-ylmethyl)-amino]-methyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

50     Verwendetes Amin: Furfurylamin  
Ausbeute: 0,025 g ( 76 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  218 (100)

i1.N-(2,5-Diamino-benzyl)-O,N-dimethyl-hydroxylamine-Hydrochlorid

55     Verwendetes Amin: O,N-dimethyl-hydroxylamin  
Ausbeute: 0,025 g ( 86 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  182 (100)

j1. 2-(4-Methyl-piperazin-1-ylmethyl)-1,4-diamino-b nz I-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Methyl-piperazin  
Ausbeute: 0,025 g ( 68 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>H+</sup> 221 (100)

5 k1. 1-(2,5-Diamino-benzyl)-piperidin-4-ol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 4-Hydroxy-piperidin  
Ausbeute: 0,025 g ( 76 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>H+</sup> 222 (100)

10 l1. N-[2-(2,5-Diamino-benzylamino)-ethyl]-acetamid-Hydrochlorid N-Acetyl-ethylendiamin

15 Verwendetes Amin: Ethylamin  
Ausbeute: 0,025 g ( 75 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>H+</sup> 223 (100)

m1. 2-[(2-Morpholin-4-yl-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

20 Verwendetes Amin: 4-(2-ethylamino)-morpholin  
Ausbeute: 0,025 g ( 63 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>H+</sup> 251 (100)

n1. 2-Allylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

25 Verwendetes Amin: Allylamin  
Ausbeute: 0,025 g ( 87 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>H+</sup> 178 (100)

o1. 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-propan-1-ol-Hydrochlorid

30 Verwendetes Amin: 2-Amino-propanol  
Ausbeute: 0,025 g ( 82 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>H+</sup> 196 (100)

35 p1. 2-[(3-Imidazol-1-yl-propylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

Verwendetes Amin: 1-(3-aminopropyl)-imidazol  
Ausbeute: 0,025 g ( 64 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>H+</sup> 246 (100)

40 q1. 2-[(Tetrahydro-furan-2-ylmethyl)-amino]-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

45 Verwendetes Amin: Tetrahydrofurylamin  
Ausbeute: 0,025 g ( 76 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>H+</sup> 222 (100)

r1. 4-(2,5-Diamino-benzylamino)-anilin-Hydrochloride

50 Verwendetes Amin: 4-tert.-Butyloxycarbonylamino-anilin  
Ausbeute: 0,025 g ( 67 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>H+</sup> 229 (100)

s1. 3-(2,5-Diamino-benzylamino)-phenol-Hydrochloride

55 Verwendetes Amin: 3-Aminophenol  
Ausbeute: 0,025 g ( 74 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>H+</sup> 230 (100)

t1. 5-(2,5-Diamino-benzylamino)-2-methyl-phenol-Hydrochlorid

5 Verwendetes Amin: 3-Amino-6-methyl-phenol  
Ausbeute: 0,025 g (71 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  244 (100)

u1. 2-[(2-Dimethylamino-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

10 Verwendetes Amin: 2-Dimethylamino-ethylamin  
Ausbeute: 0,016 g (45 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  209 (100)

v1. 4-(2,5-Diamino-benzylamino)-butan-1-ol-Hydrochlorid

15 Verwendetes Amin: 4-Amino-butanol  
Ausbeute: 0,022 g (69 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  210 (100)

w1. 2-[(3-Ethoxy-Propylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

20 Verwendetes Amin: 3-Ethoxy-propylamin  
Ausbeute: 0,025 g (75 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  224 (100)

x1.2-[(3-Methoxy-Phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

25 Verwendetes Amin: 3-Methoxy-anilin  
Ausbeute: 0,025 g (71 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  244 (100)

y1. 2-[(4-Chlor-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

30 Verwendetes Amin: 4-Chlor-anilin  
Ausbeute: 0,025 g (70 % der Theorie)  
Masspektrum:  $M^+$  248 (100)

z1.2-[(Cyclopropylmethyl-amino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

35 Verwendetes Amin: Aminomethyl-cyclopropan  
Ausbeute: 0,017 g (56 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  192 (100)

a2.2-(2,5-Diamino-benzylamino)-4-nitro-phenol-Hydrochlorid

40 Verwendetes Amin: 2-Amino-4-nitro-phenol  
Ausbeute: 0,025 g (65 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  275 (100)

b2.2-[(4-Chlor-benzylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

45 Verwendetes Amin: 4-Chlor-benzylamin  
Ausbeute: 0,025 g (67 % der Theorie)  
Masspektrum:  $M^+$  262 (100)

c2.2-[(2,5-Diamino-benzyl)-methyl-amino]-ethanol-Hydrochlorid

50 Verwendetes Amin: 2-Methylamino-ethanol  
Ausbeute: 0,025 g (82 % der Theorie)

Masspektrum:  $MH^+$  196 (100)

d2.2-[(2,5-Diamino-benzyl)-ethyl-amino]-ethanol-Hydrochlorid

5 Verwendetes Amin: 2-Ethylamino-ethanol  
Ausbeute: 0,025 g ( 78 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  210 (100)

e2.2-[(Pyridin-4-ylmethyl)-amino]-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

10 Verwendetes Amin: 4-Picolylamin  
Ausbeute: 0,025 g ( 67 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  229 (100)

f2. 1-[3-(2,5-Diamino-benzylamino)-propyl]-pyrrolidin-2-on-Hydrochlorid

15 Verwendetes Amin: 1-(3-aminopropyl)-2-pyrrolidon  
Ausbeute: 0,025 g ( 67 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  263 (100)

g2.2-(4-Amino-2-methyl-phenyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid und 2-(4-Amino-3-methyl-phenyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

20 Verwendetes Amin: 4-tert.-Butyloxycarbonylamino-3-methyl-anilin und 4tert.-Butyloxycarbonylamino-2-methyl-anilin  
Ausbeute: 0,021 g ( 27 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  243 (80)

h2.2-[5-Amino-2-(2,5-diamino-benzylamino)-phenyl]-ethanol-Hydrochloride und 2-[2-Amino-5-(2,5-diamino-benzylamino)-phenyl]ethanol-Hydrochlorid

25 Verwendetes Amin: 4-tert.-Butyloxycarbonylamino-3-(2-hydroxyethyl)anilin und 4-tert.-Butyloxycarbonylamo-2-(2-hydroxyethyl)-anilin  
Ausbeute: 0,025 g ( 30 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  273 (100)

i2. 2-(3-Amino-phenyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid

40 Verwendetes Amin: 3-tert.-Butyloxycarbonylamino-anilin  
Ausbeute: 0,025 g ( 67 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  229 (100)

j2. 4-[2-(2,5-Diamino-benzylamino)-ethyl]-benzenesulfonamid-Hydrochlorid

45 Verwendetes Amin: 4-(2-Aminoethyl)-benzensulfonamid  
Ausbeute: 0,025 g ( 58 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  321 (100)

k2.2-[4-Amino-2-(2,5-diamino-benzylamino)-phenoxy]-ethanol-Hydrochlorid

50 Verwendetes Amin: 4-tert.-Butyloxycarbonylamino-2-amino-(2-hydroxy)ethoxy-benzol  
Ausbeute: 0,025 g ( 58 % der Theorie)  
Masspektrum:  $MH^+$  289 (100)

l2. 2-f(2,5-Diamino-benzyl)-(2-hydroxy-ethyl)-aminol-ethanol-Hydrochlorid

V erw endetes Amin: Diethanolamin  
Ausbeute: 0,025 g ( 75 % d r Theori )

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  226 (100)

**m2. [1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-2-yl]-methanol-Hydrochlorid**

5 Verwendetes Amin: Prolinol  
Ausbeute: 0,025 g (76 % der Theorie)  
Masspektrum:  $\text{MH}^+$  222 (100)

**n2.1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-3-ol-Hydrochlorid**

10 Verwendetes Amin: 3-Hydroxy-pyrrolidin  
Ausbeute: 0,025 g (79 % der Theorie)  
Masspektrum:  $\text{MH}^+$  208 (100)

**o2.1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-2-carbonsäureamid-Hydrochlorid**

15 Verwendetes Amin: Prolinamid  
Ausbeute: 0,025 g (73 % der Theorie)  
Masspektrum:  $\text{MH}^+$  235 (100)

**p2.1-(2,5-Diamino-benzyl)-piperidin-3-ol-Hydrochlorid**

20 Verwendetes Amin: 3-hydroxypiperidin  
Ausbeute: 0,025 g (76 % der Theorie)  
Masspektrum:  $\text{MH}^+$  222 (100)

**q2.2-(2,5-Diamino-benzylamino)-propan-1,3-diol-Hydrochlorid**

25 Verwendetes Amin: 3-Amino-1,2-propanediol  
Ausbeute: 0,015 g (47 % der Theorie)  
Masspektrum:  $\text{MH}^+$  212 (100)

**r2. 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-3-hydroxy-propionamid-Hydrochlorid**

30 Verwendetes Amin: 3-Hydroy-2-amino-propionamid  
Ausbeute: 0,025 g (75 % der Theorie)  
Masspektrum:  $\text{MH}^+$  225 (100)

**s2.2-(2,5-Diamino-benzylamino)-bernsteinsäure-Hydrochlorid**

35 Verwendetes Amin: Asparagin  
Ausbeute: 0,037 g (102 % der Theorie)  
Masspektrum:  $\text{MH}^+$  253 (100)

**t2. 2-Cyclopropylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid**

40 Verwendetes Amin: Cyclopropylamin  
Ausbeute: 0,025 g (87 % der Theorie)  
Masspektrum:  $\text{MH}^+$  178 (100)

**u2.2-(2,5-Diamino-benzylamino)-ethanol-Hydrochlorid**

45 Verwendetes Amin: Ethanolamin  
Ausbeute: 0,025 g (86 % der Theorie)  
Masspektrum:  $\text{MH}^+$  182 (100)

**v2.(2,5-Diamino-benzylamino)-essigsäure-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: Glycin  
Ausbeute: 0,025 g ( 82 % der Theorie)

**w2. 4-(2,5-Diamino-benzylamino)-phenol-Hydrochlorid**

5

Verwendetes Amin: 4-Aminophenol  
Ausbeute: 0,025 g ( 74 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>+</sup> 230 (100)

10

**x2.2-(Benzol[1,3]dioxol-5-ylaminomethyl)-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid**

15

Verwendetes Amin: 3,4-Methylendioxy-anilin  
Ausbeute: 0,025 g ( 68 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>+</sup> 258 (100)

20

**y2.[(2,5-Diamino-benzyl)-methyl-amino]-acetonitril-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: Methylaminoacetonitril  
Ausbeute: 0,025 g ( 83 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>+</sup> 191 (100)

**z2. 2-Pentylaminomethyl-benzene-1,4-diamin-Hydrochlorid**

25

Verwendetes Amin: Pentylamin  
Ausbeute: 0,025 g ( 79 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>+</sup> 208 (100)

30

**a3.2-[(3-Dimethylamino-propylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: 3-Dimethylamino-propylamin  
Ausbeute: 0,025 g ( 68 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>+</sup> 223 (100)

35

**b3.2-[(2-(5-Nitro-pyridin-2-ylamino)-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: 2-Amino-5-nitro-pyridin  
Ausbeute: 0,025 g ( 56 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>+</sup> 303 (100)

40

**c3.2-[(2-Amino-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: Ethylenediamin  
Ausbeute: 0,025 g ( 77 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>+</sup> 181 (100)

45

**d3.3-[2-(2,5-Diamino-benzylamino)-1-hydroxy-ethyl]-phenol-Hydrochloride**

50

Verwendetes Amin: 1-(3-Hydroxyphenyl)-2-aminoethanol  
Ausbeute: 0,025 g ( 65 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>+</sup> 274 (100)

**e3.2-[(4-Methyl-pyridin-2-ylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid**

55

Verwendetes Amin: 2-Picolylamin  
Ausbeute: 0,022 g ( 65 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>+</sup> 229 (100)

**f3. 2-(2,5-Diamino-benzyl)-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin-6,7-di-I-Hydrochlorid**

**EP 1 116 711 A2**

Verwendetes Amin: 1-Methyl-6,7-dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin Ausbeute: 0,015 g (37 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>+</sup> 300 (100)

5      **g3.2-(2,5-Diamino-benzylamino)-4-methylsulfanyl-buttersäure-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: 2-Amino-4-methylmercapto-buttersäure  
Ausbeute: 0,012 g (32 % der Theorie)

10     **h3.1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidine-2-carbonsäure-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: Pyrrolidin-2-carbonsäure  
Ausbeute: 0,025 g (72 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>+</sup> 236 (55)

15     **i3. 2-Phenylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: Anilin  
Ausbeute: 0,025 g (77 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>+</sup> 214 (100)

**j3. 2-(4-Dimethylamino-phenylaminomethyl)-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: 4-Amino-N,N-dimethylanilin  
Ausbeute: 0,025 g (62 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>+</sup> 257 (100)

**k3.1-[3-(2,5-Diamino-benzylamino)-phenyl]-ethanol-Hydrochloride**

Verwendetes Amin: 3-(1-hydroxyethyl)-anilin  
Ausbeute: 0,025 g (68 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>+</sup> 258 (100)

**i3. 2-[(3,4-Dimethoxy-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: 3,4-Dimethoxy-anilin  
Ausbeute: 0,025 g (65 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>+</sup> 274 (100)

**m3. 2-[(3-Fluoro-2-methoxy-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: 3-Fluor-2-methoxy-anilin  
Ausbeute: 0,021 g (57 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>+</sup> 262 (100)

**n3.4-Chloro-2-(2,5-diamino-benzylamino)-phenol-Hydrochloride**

Verwendetes Amin: 4-Chlor-2-amino-phenol  
Ausbeute: 0,025 g (67 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>+</sup> 264 (100)

**o.2-[(4-Trifluoromethyl-phenylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: 4-Trifluormethyl-anilin  
Ausbeute: 0,025 g (64 % der Theorie)  
Masspektrum: M<sup>+</sup> 282 (100)

**p3.2-(p-Tolylamino-methyl)-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid**

Verwendetes Amin: 4-Methyl-anilin  
 Ausbeute: 0,025 g (74 % der Theorie)  
 Masspektrum: MH<sup>+</sup> 228 (100)

5 [0033] Beispiele 2: Synthese von 2,5-Diamino-1-(1-amino-ethyl)-benzol-Derivaten

A. Synthese von (4-tert.-Butoxycarbonylamino-3-(1-hydroxy-ethylphenyl)-carbaminsäure-tert.-butylester

- [0034] 3,3 g (0,01 mol) (4-tert.-Butoxycarbonylamino-3-brom-phenyl)carbaminsäure-tert.-butylester werden unter Argon in 200 ml Diethylether gelöst. Dann werden bei -25 °C zunächst 20 ml einer 1,6molaren Methylolithium-Lösung und sodann 16 ml einer 1,6molaren tert.-Butyllithium-Lösung zugegeben. Nach einer Stunde werden 1,2 ml (0,02 mol) Acetaldehyd zugegeben und die Reaktionsmischung langsam auf 20 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung mit Wasser hydrolysiert, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (8:2) gereinigt.  
 Es werden 3,0 g (85% der Theorie) (4-tert.-Butoxycarbonylamino-3-hydroxymethyl-phenyl)-carbaminsäure-tert.-butylester mit einem Schmelzpunkt von 189 °C erhalten.

B. Synthese von (4-tert.-Butoxycarbonylamino-3-(1-amino-ethyl-phenyl)carbaminsäure-tert.-butylester

- [0035] 3,5 g (4-tert-Butoxycarbonylamino-3-(1-hydroxy-ethyl-phenyl)carbaminsäure-tert.-butylester (0,01 mol) aus Stufe A werden in 30 ml Dichlormethan gelöst. Dann werden bei 4 °C 1,3 g (0,013 mol) Triethylamin und 2,4 g (0,01 mol) Mesitylensulfochlorid zugegeben. Die Lösung wird zunächst eine Stunde bei 4 °C und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (1:5) gereinigt.  
 Anschliessend wird das Produkt in 30 ml Dimethylsulfoxid gelöst und mit 3,5 g (0,05 mol) Natriumazid versetzt und sodann die Reaktionsmischung auf 60 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in Essigsäureethylester/Wasser gegossen und die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (1:6) gereinigt.  
 Das so erhaltene Produkt wird in Ethanol gelöst und unter Zusatz von 200 mg eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10%ig) und 1,8 g (0,03mol) Essigsäure bei 25 °C hydriert. Nach 4 Stunden wird der Katalysator abfiltriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Chloroform/Methanol/Triethylamin (50:10:1) gereinigt.  
 Es werden 1,0 g (28% der Theorie) (4-tert.-Butoxycarbonylamino-3-aminomethyl-phenyl)-carbaminsäure-tert.-butylester mit einem Schmelzpunkt von 170 °C erhalten.

C. Synthese von 1,4-Diamino-2-(1-amino-ethyl)-benzolen

- [0036] 0,033 g (0,0001 mol) (4-tert-Butoxycarbonylamino-3-(1-amino-ethylphenyl)-carbaminsäure-tert.-butylester aus Stufe B und 0,00015 mol des entsprechenden Aldehyds werden in 1,2-Dichlorethan gelöst. Anschliessend werden 0,1 ml einer Essigsäurelösung (1 M in 1,2-Dichlorethan) und 0,06 g (0,0003 mol) NaBH(OAc)3 hinzugegeben und die Reaktionsmischung 5 bis 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt.  
 Anschliessend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 1,5 ml einer 2,9 molaren ethanolischen Salzsäurelösung zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

50 a. 1,4-Diamino-2-(1-butylamino-ethyl)-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Butyraldehyd  
 Ausbeute: 0,025 g (78 % der Theorie)  
 Masspektrum: MH<sup>+</sup> 208(100)

b. 1,4-Diamino-2-[1-(3-methyl-butylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3-Methyl-butylraldehyd  
Ausbeut : 0,025 g (75 % der Theorie)  
Masspektrum: MH+ 222(100)

5      c. 1,4-Diamino-2-(1-benzylamino-ethyl)-benzol-Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: Benzaldehyd  
Ausbeute: 0,025g (71 % der Theorie)  
Masspektrum: MH+ 242(100)

10     d. 1,4-Diamino-2-{1-[(pyridin-2-ylmethyl)-amino]-ethyl}-benzol-Hydrochlorid

15     Verwendeter Aldehyd: Pyridin-2-carbaldehyd  
Ausbeute: 0,025g (64 % der Theorie)  
Masspektrum: MH+ 243(20)

e. 1,4-Diamino-2-{1-[(pyridin-3-ylmethyl)-aminol-ethyl]-benzol-Hydrochlorid}

20     Verwendeter Aldehyd: Pyridin-3-carbaldehyd  
Ausbeute: 0,025g (64 % der Theorie)  
Masspektrum: MH+ 243(50)

f. 1,4-Diamino-2-{1-[(pyridin-4-ylmethyl)-amino]-ethyl}-benzol-Hydrochlorid

25     Verwendeter Aldehyd: Pyridin-4-carbaldehyd  
Ausbeute: 0,025g (64 % der Theorie)  
Masspektrum: MH+ 243(100)

g. 1,4-Diamino-2-{1-[(thiophen-2-ylmethyl)-amino]-ethyl}-benzol-Hydrochlorid

30     Verwendeter Aldehyd: Thiophen-2-carbaldehyd  
Ausbeute: 0,025g (70 % der Theorie)  
Masspektrum: MH+ 248(100)

35     h. 1,4-Diamino-2-{1-[(thiophen-3-ylmethyl)-amino]-ethyl}-benzo-Hydrochlorid

40     Verwendeter Aldehyd: Thiophen-2-carbaldehyd  
Ausbeute: 0,025g (70 % der Theorie)  
Masspektrum: MH+ 248(100)

i. 1,4-Diamino-2-[1-(Cyclohexylmethyl-amino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

45     Verwendeter Aldehyd: Cyclohexancarbaldehyd  
Ausbeute: 0,025g (70 % der Theorie)  
Masspektrum: MH+ 248(100)

j. 4-[(1-(2,5-Diamino-phenyl)-ethylamino]-methyl]-phenol-Hydrochlorid

50     Verwendeter Aldehyd: 4-Hydroxy-benzaldehyd  
Ausbeute: 0,025g (68 % der Theorie)  
Masspektrum: MH+ 258(100)

k. 1,4-Diamino-2-[1-(4-dimethylamino-benzylamino)-ethyl]-benzo!Hydrochlorid

55     Verwendeter Aldehyd: 4-Dimethylamino-benzaldehyd  
Ausbeute: 0,020g (46 % der Theorie)  
Masspektrum: MH+ 285(100)

I. 1,4-Diamino-2-[1-(4-nitro-benzylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

5 Verwendeter Aldehyd: 4-Nitrobenzaldehyd  
 Ausbeute: 0,025g (63 % der Theorie)  
 Massenspektrum: M<sup>+</sup> 286(100)

m. 2-[(1-(2,5-Diamino-phenyl)-ethylamino)-methyl]-4-nitro-phenol-Hydrochlorid

10 Verwendeter Aldehyd: 2-Hydroxy-5-nitro-benzaldehyd  
 Ausbeute: 0,025g (60 % der Theorie)  
 Massenspektrum: M<sup>+</sup> 303(100)

n. 1,4-Diamino-2-[1-(4-pyrrolidin-1-yl-benzylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

15 Verwendeter Aldehyd: 4-Pyrrolidino-benzaldehyd  
 Ausbeute: 0,025g (54 % der Theorie)  
 Massenspektrum: M<sup>+</sup> 311(20)

p. 1,4-Diamino-2-[1-((benzo[1,3]dioxol-5-yl)methyl)-aminol-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

20 Verwendeter Aldehyd: 3,4-Methylendioxy-benzaldehyd  
 Ausbeute: 0,025g (63 % der Theorie)  
 Massenspektrum: M<sup>+</sup> 286(100)

q. 1,4-Diamino-2-[1-(3-chlor-benzylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

25 Verwendeter Aldehyd: 3-Chlor-benzaldehyd  
 Ausbeute: 0,025g (64 % der Theorie)  
 Massenspektrum: M<sup>+</sup> 276(100)

D. Synthese von 1,4-Diamino-2-(1-amino-ethyl)-benzolen

[0037] 0,033 g (0,0001 mol) (4-tert-Butoxy carbonylamino-3-(1-amino-ethylphenyl)-carbaminsäure-tert.-butylester aus Stufe B werden in 25 ml Ethanol gelöst. Anschließend werden unter Rückfluß 0,00015 mol des entsprechenden Fluorderivats zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in Wasser gegossen, die wässrige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (5:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt. Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 1,5 ml einer 2,9 molaren ethanolischen Salzsäurelösung zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

r. 1,4-Diamino-2-[1-(2-nitro-phenylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

45 Verwendetes Fluorderivat: 1-Fluor-2-nitro-benzol  
 Ausbeute: 0,025g (65 % der Theorie)  
 Massenspektrum: M<sup>+</sup> 273(100)

s. 1,4-Diamino-2-[1-(4-fluor-2-nitro-phenylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

50 Verwendetes Fluorderivat: 1,4-Difluor-3-nitro-benzol  
 Ausbeute: 0,020g (50 % der Theorie)  
 Massenspektrum: M<sup>+</sup> 291(100)

t. 1,4-Diamino-2-[1-(5-fluor-2-nitro-phenylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid

55 Verwendetes Fluorderivat: 1,5-Difluor-2-nitro-benzol  
 Ausbeute: 0,025g (62 % der Theorie)

**EP 1 116 711 A2**

**u. 1,4-Diamino-2-[1-(2-Fuor-6-nitro-phenylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid**

Verwendetes Fluorderivat: 1,2-Fluor-6-nitro-benzol

Ausbeut : 0,025g (62 % der Theorie)

5 Masspektrum: MH<sup>+</sup> 291(100)

**v. 2-[1 -(2,5-Diamino-phenyl)-ethylamino]-5-nitro-benzoësäure-Hydrochlorid**

10 Verwendetes Fluorderivat: 2-Fluor-5-nitro-benzoësäure

Ausbeute: 0,025g (64 % der Theorie)

Masspektrum: MH<sup>+</sup> 317(100)

**w. 1,4-Diamino-2-[1-(4-bromo-2-nitro-phenylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid**

15 Verwendetes Fluorderivat: 1-Brom-4-fluor-3-nitro-benzol Ausbeute: 0,018g (39 % der Theorie)

**x. 1,4-Diamino-2-[1-(4-Amino-2-nitro-phenylamino)-ethyl]-benzol-Hydrochlorid**

Verwendetes Fluorderivat: 1-Fluor-2-nitro-4-amino-benzol Ausbeute: 0,016g (36 % der Theorie)

Masspektrum: MH<sup>+</sup> 288(80)

20 **Beispiele 3 bis 70: Haarfärbemittel**

[0038] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

25	0,0125 mmol 0,0125 mmol 0,01g 0,01g 0,01g 0,003 g ad 1,0 g	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäß Tabelle 2 Kupplersubstanz gemäß Tabelle 2 Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung) Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung) Ethanol Ascorbinsäure Wasser
30		

1 g der vorstehenden Färbelösung wird unmittelbar vor der Anwendung mit 1 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

40	Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I) aus Bsp. 1	Kupplersubstanz			
			I. 1,3- Dihydroxybenzol	II. 1,3-Diamino- 4-(2-hydroxy- ethoxy)- benzol*sulfat	III. 5-Amino-2- methylphenol	IV. 1-Naphtol
45	3.	a1.	hell-lichtblond	graublau	mittelpurpur	graurosa
50	4.	b1.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	hell-graurosa
55	5.	c1.	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	graurosa
	6.	d1.	hellblond	blau	mittelpurpur	hellpurpur
	7.	e1.	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	graurosa
	8.	f1.	hellblond	blau	mittelpurpur	violett
	9.	g1.	hell-lichtblond	blau	mittelpurpur	graurosa

## EP 1 116 711 A2

Tab IIe 1: (fortgesetzt)

5	Beispiel	Entwicklersubstanz der Form I (I) aus Bsp. 1	Kupplersubstanz			
			I. 1,3-Dihydroxybenzol	II. 1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzolsulfat	III. 5-Amino-2-methylphenol	IV. 1-Naphtol
10	10.	h1.	hell-lichtblond	blau	mittelpurpur	graurosa
11.	i1.	hellblond	blau	mittelpurpur	violett	
12.	j1.	hellblond	blau	hellpurpur	graurosa	
13.	k1.	hellblond	blau	mittelpurpur	graurosa	
14.	l1.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa	
15	15.	m1.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	hellpurpur
16.	n1.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa	
17.	o1.	hellblond	blau	mittelpurpur	hell-graurosa	
18.	p1.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa	
19.	q1.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa	
20	20.	r1.	blau	tiefblau	blau	tiefblau
21.	s1.	rotbraun	graublau	graurosa	graurosa	
22.	t1.	hellrosa	hell-graublau	hellrosa	graurosa	
23.	u1.	hell-lichtblond	hell-graublau	hellpurpur	hell-graurosa	
24.	v1.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa	
25	25.	w1.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa
26.	x1.	hell-aschblond	blau	mittelpurpur	violett	
27.	y1.	hellblond	blau	mittelpurpur	violett	
28.	z1.	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	graurosa	
29.	a2	goldblond	grau	mittelpurpur	mittelpurpur	
30.	b2	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa	
31.	c2	hellblond	blau	mittelpurpur	graurosa	
32.	d2	mittel-purpur	blau	mittelpurpur	violett	
33.	e2	hell-lichtblond	blau	mittelpurpur	mittelpurpur	
34.	f2	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa	
35.	g2	violett	tiefblau	violett	blau	
36.	h2	violett	tiefblau	violett	violett	
37.	i2	tiefblau	tiefblau	graurosa	graublau	
38.	j2	hell-lichtblond	graublau	mittelpurpur	graurosa	
39.	k2	graublau	graublau	graublau	graublau	
40.	l2	hellblond	blau	mittelpurpur	graurosa	
41.	m2	hellblond	blau	mittelpurpur	graurosa	
42.	n2	hellblond	blau	mittelpurpur	hell-graurosa	

Tabelle 1: (fortgesetzt)

5	Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel I (I) aus Bsp. 1	Kupplersubstanz			
			I. 1,3-Dihydroxybenzol	II. 1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzolsulfat	III. 5-Amino-2-methylphenol	IV. 1-Naphtol
10	43.	o2	hellblond	blau	mittelpurpur	graurosa
	44.	p2	hellblond	blau	mittelpurpur	graurosa
	45.	q2	hell-lichtblond	blau	mittelpurpur	hell-graurosa
15	46.	r2	hellblond	tiefblau	purpur	violett
	47.	s2	hell-lichtblond	hell-graublau	hellpurpur	hellrosa
	48.	t2	hell-lichtblond	blau	mittelpurpur	graurosa
20	49.	u2	hell-lichtblond	graublau	mittelpurpur	graurosa
	50.	v2	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	graurosa
	51.	w2	hellpurpur	heligrau	hellpurpur	hellpurpur
	52.	x2	hell-aschblond	graublau	Not available	graurosa
25	53.	y2	hellx-lichtblond	graublau	hellpurpur	hell-graurosa
	54.	z2	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	graurosa
	55.	a3	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	hellpurpur
30	56.	b3	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	graurosa
	57.	c3	hell-lichtblond	graublau	purpur	graurosa
	58.	d3	hell-lichtblond	graublau	mittelpurpur	graurosa
	59.	e3	hellblond	tiefblau	mittelpurpur	violett
35	60.	f3	hell-lichtblond	hell-graublau	hellpurpur	graurosa
	61.	g3	hell-lichtblond	hell-graublau	hellrosa	hell-graurosa
	62.	h3	hell-lichtblond	graurosa	hellpurpur	hell-graurosa
40	63.	i3	hellblond	tiefblau	mittelpurpur	violett
	64.	j3	hell-aschblond	graublau	purpur	graurosa
	65.	k3	hell-aschblond	blau	mittelpurpur	violett
	66.	l3	grau	blau	violett	graurosa
45	67.	m3	hellblond	blau	mittelpurpur	violett
	68.	n3	hellblond	graublau	graupurpur	graurosa
	69.	o3	hellblond	blau	mittelpurpur	hellviolett
50	70.	p3	hellblond	blau	mittelpurpur	violett

## Beispiele 71 bis 80: Haarfärbemittel

[0039] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	Entwicklersubstanz E1 bis E1 <sup>*</sup> der Formel (I) gemäß Tabelle 2
-----	--

(fortgesetzt)

5	U g      Entwicklersubstanz E2 bis E9 gemäss Tabelle 2 Y g      Kuppersubstanz K11 bis K36 gemäss Tabelle 4 Z g      direktziehender Farbstoff D1 bis D3 gemäss Tabelle 3 10,000 g    Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung) 10,000 g    Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung) 10,000 g    Ethanol 0,300 g    Ascorbinsäure ad 100,000 g Wasser
10	

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

#### Beispiele 81 bis 86: Haarfärbemittel

- 20 [0040] Es werden cremeförmige Farbträgermassen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

25	X g      Entwicklersubstanz E1 bis E1" der Formel (I) gemäss Tabelle 2 Y g      Kuppersubstanz K11 bis K36 gemäss Tabelle 4 Z g      direktziehender Farbstoff D2 gemäss Tabelle 3 15,0 g     Cetylalkohol 0,3 g     Ascorbinsäure 3,5 g     Natriumlaurylalkoholdiglycolethersulfat, 28%ige wässrige Lösung 3,0 g     Ammoniak 22%ige wässrige Lösung 0,3 g     Natriumsulfit, wasserfrei ad 100 g   Wasser
30	

30 g der vorstehenden Färbecreme werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind den nachfolgenden Tabellen 2 bis 6 zu entnehmen.

#### Beispiele 87 bis 110: Haarfärbemittel

- 40 [0041] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

45	0,0125 mmol      Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäss Tabelle 7 0,0125 mmol      Kuppersubstanz gemäß Tabelle 7 0,01g      Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung) 0,01g      Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung) 0,01g      Ethanol 0,003 g      Ascorbinsäure ad 1,0 g      Wasser
50	

50 1 g der vorstehenden Färbelösung wird unmittelbar vor der Anwendung mit 1 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 2:

Entwicklersubstanzen	
5	E1   2-Phenylaminomethyl-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid (gemäss Beispiel 1i3)
	E1'   2-[[(4-Methyl-pyridin-2-ylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol-Hydrochlorid (gemäss Beispiel 1e3)]
	E1"   2-[(2,5-Diamino-benzyl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol; Hydrochlorid (gemäss Beispiel 1i2)]
10	E2   1,4-Diaminobenzol
	E3   2,5-Diamino-phenylethanol-sulfat
	E4   3-Methyl-4-amino-phenol
15	E5   4-Amino-2-aminomethyl-phenol-dihydrochlorid
	E6   4-Amino-phenol
	E7   N,N-Bis(2'-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin-sulfat
20	E8   4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol-sulfat
	E9   2,5-Diaminotoluol-sulfat

Tabelle 3:

Direktziehende Farbstoffe	
25	D1   2,6-Diamino-3-((pyridin-3-yl)azo)pyridin
	D2   6-Chlor-2-ethylamino-4-nitro-phenol
30	D3   2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol

Tabelle 4:

Kupplersubstanzen	
35	K11   1,3-Diaminobenzol
	K12   2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol-sulfat
	K13   1,3-Diamino-4-(2'-Hydroxyethoxy)benzol-sulfat
40	K14   2,4-Diamino-5-fluor-toluol-sulfat
	K15   3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin
	K16   3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin-dihydrochlorid
	K17   2,4-Diamino-5-ethoxy-toluol-sulfat
45	K18   N-(3-Dimethylamino)phenylharnstoff
	K19   1,3-Bis(2,4-Diaminophenoxy)propan-tetrahydrochlorid
	K21   3-Amino-phenol
50	K22   5-Amino-2-methyl-phenol
	K23   3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol
	K24   5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol-sulfat
	K25   1-Naphthol
55	K26   1-Acetoxy-2-methyl-naphthalin
	K31   1,3-Dihydroxy-benzol

Tabelle 4: (fortgesetzt)

Kupplungsstoffe	
5	K32   2-Methyl-1,3-dihydroxy-benzol
10	K33   1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol
	K34   4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylendioxybenzol-hydrochlorid
15	K35   3,4-Methylendioxy-phenol
20	K36   2-Amino-5-methyl-phenol

Tabelle 5: Haarfärbemittel

Bsp.	71	72	73	74
15	<b>Farbstoffe</b> (Farbstoffmenge in Gramm)			
20	E1   0,35			0,30
25	E1'	0,30		
30	E1''		0,30	
35	E4   0,30			
40	E5	0,30		
45	E6		0,30	
50	E8			0,30
	K31   0,18			0,20
	K32	0,22		
	K33		0,20	
	K25   0,30	0,30		0,30
	K26		0,35	
55	Farbe   rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

**Tab II 5 (Fortsézung)**

Bsp.	75	76	77	78	79	80
<b>Farbstoffe</b>	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	0,50			0,16		
E1'		0,40			0,15	
E1''			0,40			0,15
E2				0,15		
E3					0,15	
E9						0,15
K12			0,10			
K13	0,09	0,09				
K31	0,20			0,15	0,20	0,10
K32		0,20		0,10		0,10
K33			0,20			
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
<b>Farbe</b>	blond	blond	blond	blond	blond	blond

Tabelle 6:

Haarfärbemittel						
Bsp.	81	82	83	84	85	86
<b>Farbstoffe</b>	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	2,50			0,90		
E1'		2,50			0,90	
E1''			2,50			0,90
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40

EP 1 116 711 A2

Tab IIe 6: (fortgesetzt)

Haarfärbemittel						
Bsp.	81	82	83	84	85	86
<b>Farbstoffe</b>	(Farbstoffmenge in Gramm)					
D2				0,10	0,10	0,10
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
<b>Farbe</b>	<b>schwarz</b>	<b>schwarz</b>	<b>schwarz</b>	<b>braun</b>	<b>braun</b>	<b>braun</b>

Tabelle 7:

Haarfärbemittel						
Beispiel	Entwickler- substanz der Formel (I) aus Bsp. 2	Kupplersubstanz				
		I. 1,3-Dihydroxy- benzol	II. 1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)- benzol*sulfat	III. 5-Amino- 2-methylphenol	IV. 1-Naphtol	
87.	a.	hell-lichtblond	graublau	purpur	graurosa	
88.	b.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa	
89.	c.	hell-lichtblond	graublau	purpur	graurosa	
90.	d.	hellblond	blau	mittelpurpur	violett	
91.	e.	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	graurosa	
92.	f.	hellblond	blau	mittelpurpur	grauviolett	
93.	g.	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	graurosa	
94.	h.	hellblond	graublau	purpur	violett	
95.	i.	hellblond	graublau	hellpurpur	Hellviolett	
96.	j.	hellblond	blau	mittelpurpur	graurosa	
97.	k.	hell-lichtblond	blau	hellpurpur	graurosa	
98.	l.	hellblond	blau	purpur	Violett	
99.	m.	gelb	braun	rotbraun	rotbraun	
100.	n.	Hell-lichtblond	grau	hellpurpur	hellviolett	
101.	o.	hellblond	blau	mittelpurpur	hell-graurosa	
102.	p.	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	hellviolett	
103.	q.	hell-lichtblond	graublau	hellpurpur	hellviolett	
104.	r.	hellblond	grau	rotwein	grauschwarz	
105.	s.	grün	schwarzblau	rotwein	grau	
106.	t.	hellblond	graublau	hellpurpur	grau	
107.	u.	hell-lichtblond	graublau	mittelpurpur	hell-graurosa	
108.	v.	hell-lichtblond	graublau	rotbraun	grau	

Tabelle 7: (fortgesetzt)

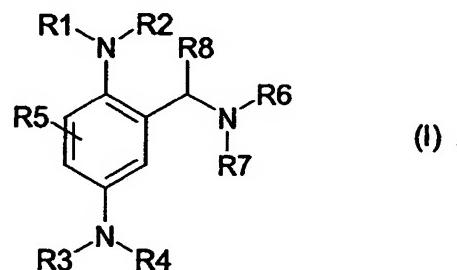
Haarfärbemittel					
Bispiel	Entwicklungs- substanz der Form I (I) aus Bsp. 2	Kupplersubstanz			
		I. 1,3-Dihydroxy- benzol	II. 1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)- benzol*sulfat	III. 5-Amino- 2-methylphenol	IV. 1-Naphtol
109.	w.	hell-lichtblond	graublau	mittelpurpur	grau
110.	x.	heilpurpur	rotblau	mittelpurpur	violett

Alle in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozente dar.

## 20 Patentansprüche

### 1. 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat der allgemeinen Formel (I)

25



30

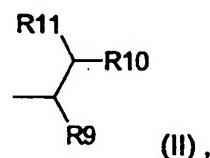
35

worin

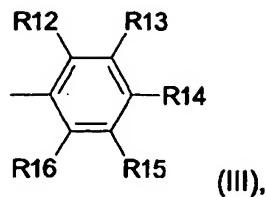
R1,R2,R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Dihydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) -alkylgruppe darstellen oder R1 und R2 beziehungsweise R3 und R4 einen viergliedrigen bis achtgliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste R1 bis R4 Wasserstoff darstellen; R5 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> -Hydroxyalkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe ist; R6 und R7 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> -Alkylgruppe, einer ungesättigten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminoalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dimethylaminoalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Acetylaminoalkylgruppe einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Methoxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Ethoxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Cyanalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aminocarbonylalkylgruppe, einer Pyridylmethylgruppe, einer Furfurylgruppe, einer hydrierten Furfurylgruppe, einer substituierten Pyridylgruppe, einem Rest der Formel (II)

50

55



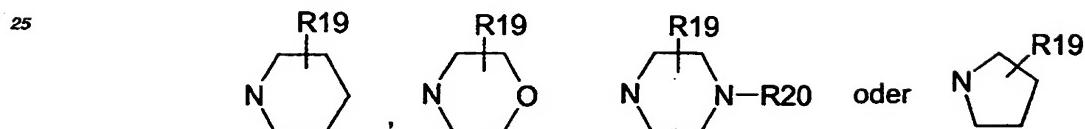
5 einem Rest der Formel (III)



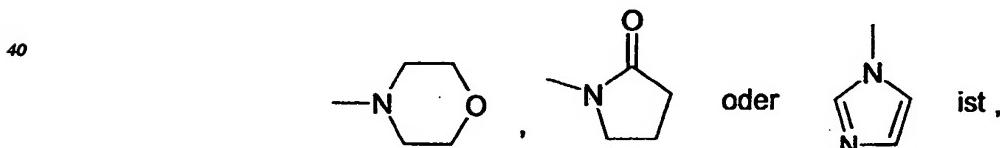
15 einem Rest der Formel (IV)



sind oder R6 und R7 gemeinsam einen Ring der Formel



30 bilden, wobei mindestens einer der Reste R6, R7 kein Wasserstoff ist;  
R8 gleich Wasserstoff, oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylgruppe Gruppe ist;  
R9 gleich Wasserstoff, einer Carboxygruppe, oder einer Aminocarbonylgruppe ist;  
35 R10, R11 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Aminocarbonylgruppe, einer Methylthiomethylgruppe, einem mit einer Phenylgruppe oder Hydroxygruppe substituierten Phenylrest oder einem Rest der Formel



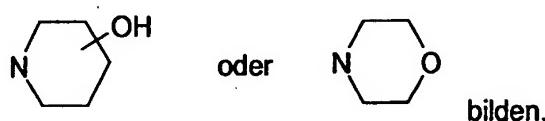
45 R12,R13,R14,R15,R16 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkythioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Hydroxyalkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Di(hydroxyalkyl)aminogruppe, eine (Dihydroxyalkyl)aminogruppe, eine (Hydroxyalkyl)alkylaminogruppe, eine Trifluormethan-gruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> Dihydroxyalkylgruppe bedeuten, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R12 bis R16 eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden;  
50 R17 gleich einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe ist;  
R18 gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylgruppe Gruppe ist;  
55 R19 gleich einer oder mehreren Wasserstoff, oder Hydroxy-, Carboxy-, Aminocarbonyl-, oder Hydroxym thylgruppe ist;  
R20 gleich Wasserstoff, oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylgrupp Gruppe ist; od r dess n physiologisch v rträgliches,

wasserlösliches Salz.

- 5        2. 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) einer oder mehrere der Reste R5 bis R8 gleich Wasserstoff sind.

10      3. 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) die Reste R1, R2, R3 und R4 gleich Wasserstoff sind.

15      4. 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) R8 gleich Wasserstoff und R6 und R7 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einem Rest der Formel (III) oder (IV) gemäss Anspruch 1 sind oder R6 und R7 gemeinsam einen aliphatischen Ring der Formel



- 20 5. 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2-(2,3-Dihydroxypropyl)aminomethyl-1,4-diamino-benzol; 2-[  
 25 (2-amino-ethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[(2-hydroxyethylamino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-[  
 (2,5-Diamino-benzyl)-methyl-amino]-ethanol; 2-(2,5-Diamino-benzylamino)-propan-1-ol; 2-[(2,5-Diamino-ben-  
 zyl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol; [1-(2,5-Diamino-benzyl)-pyrrolidin-2-yl]-methanol; 1-(2,5-Diamino-benzyl)-  
 30 pyrrolidin-2-carbonsäureamid; 2-[(4-Methyl-pyridin-2-ylamino)-methyl]-1,4-diaminobenzol; 2-[(2-Amino-phenyl-  
 amino)-methyl]-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Chlor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Dimethylamino-  
 phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Fluorophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydro-  
 xyethylaminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-N,N-Bis(hydroxyethyl)-amino-phenylamino)-me-  
 thyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Pyrrolidinphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Amino-phenylamino)-  
 35 methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Chlor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Dimethylamino-phenyl-  
 amino)-methyl)-1,4-diaminobenzol; 2-((3-Fluor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxyethyl-  
 amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-N,N-Bis(hydroxyethyl)amino-phenylamino)-methyl)-  
 40 1,4-diaminobenzol; 2-((3-Pyrrolidin-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Amino-phenylamino)-me-  
 thyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Chlorphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Dimethylaminophenylam-  
 ino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Fluor-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-Hydroxyethylam-  
 45 ino-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-N,N-Bis(hydroxyethyl)aminophenylamino)-methyl)-1,4-dami-  
 no-benzol; 2-((4-Pyrrolidin-phenylamino)methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-(2-Hydroxy)-ethoxy-4-aminophenyl-  
 amino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Amino-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Chlor-  
 50 4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydroxy-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-  
 benzol; 2-((2-Hydroxyethylamino-4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Methyl-4-aminoph-  
 enylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-(2-Hydroxy)-ethoxy-4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-  
 55 benzol; 2-((3-Amino-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Chlor-4-aminophenylamino)-me-  
 thyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxy-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxyethyl-  
 amino-4-amino-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Methyl-4-aminophenylamino)-methyl)-1,4-dia-  
 mino-benzol; 2-((2-(2-Hydroxy)-ethoxyphenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((2-Hydroxy-phenylamino)-  
 60 methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-(2-Hydroxy)-ethoxy-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((3-Hydroxy-  
 phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-((4-(2-Hydroxy)-ethoxy-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol;  
 2-((4-Hydroxy-phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-(Phenylamino)-methyl)-1,4-diamino-benzol; 2-  
 [5-Amino-4-(2,5-diaminophenylamino)-pyrazol-1-yl]-ethanol; N2-(5-Amino-1-methyl-1 H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-tria-  
 mino-benzol; N2-(5-Amino-1-isopropyl-1 H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triamino-benzol und N2-(5-Amino-1,3-dimethyl-  
 65 1H-pyrazol-4-yl)-1,2,4-triamino-benzol.  
 6. Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombi-  
 nation, dadurch gekennzeichnet, dass es als Entwicklersubstanz mindestens ein 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-  
 70 D rivat der Formel (I) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.  
 7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es das 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat der Formel

(I) in einer Menge von 0,005 bis 20,0 Gewichtsprozent enthält.

8. Mittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplersubstanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methylbenzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5dimethoxybenzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxybenzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diamino-phenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)-amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxy-propyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-phenol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoësäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxyindol, 6-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion.
9. Mittel einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es außer dem 2-Aminoalkyl-1,4-diaminobenzol-Derivat der Formel (I) zusätzlich mindestens eine weitere Entwicklersubstanz, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten, 4,5-Diaminopyrazolderivaten und Tetraaminopyrimidinen, enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen, bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels, jeweils in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten sind.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Haarfärbemittel ist.